



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09324105 A**(43) Date of publication of application: **16 . 12 . 97**

(51) Int. Cl.

C08L 59/00
C08L 59/00
C08K 3/32
C08K 5/3467
//(C08L 59/00 , C08L 75:04), (C08L
59/00 , C08L 51:04), (C08L 59/00 ,
C08L 83:04), (C08L 59/00 , C08L 23:00)

(21) Application number: **08143974**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(22) Date of filing: **06 . 06 . 96**(72) Inventor: **HORIO MITSUHIRO**(54) **FLAME-RETARDED RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition composed of a polyoxymethylene resin and a flame-retardant consisting of an ammonium polyphosphate having a specific particle diameter or its combination with a melamine compound and having excellent flame-retardancy, impact resistance, etc.

SOLUTION: This composition is composed of (A) 90-50 pts.wt. of a polyoxymethylene resin and (B) 10-50 pts.wt. of a flame-retardant consisting of an ammonium polyphosphate or a combination of an ammonium

polyphosphate with a melamine compound. The volumeaverage particle diameter of the ammonium polyphosphate is $\leq 30\mu\text{m}$. The amounts of the ammonium polyphosphate and the melamine compound in the component B are preferably 100-60 pts.wt. and 0-40 pts.wt., respectively. The composition is preferably compounded further with (C) 1-40 pts.wt. of an impact modifier in addition to the components A and B based on 100 pts.wt. of the component A. Polyoxymethylene resin can be imparted with flame-retardancy by this process while keeping the characteristic excellent properties of the resin to obtain a material applicable in a wide field.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 3 2 4 1 0 5

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 L 59/00	LML		C O 8 L 59/00	LML
	LMP			LMP
C O 8 K 3/32			C O 8 K 3/32	
5/3467			5/3467	
//(C O 8 L 59/00				
審査請求 未請求 請求項の数 7			O L	(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-143974

(22) 出願日 平成8年(1996)6月6日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 堀尾 光宏

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリオキシメチレン樹脂固有の優れた物性を保持して、これに難燃性を付与し、従来その使用が制限されていた分野へ材料を提供する。

【解決手段】 (A) ポリオキシメチレン樹脂 90～50重量部及び (B) ポリリン酸アンモニウム単独またはポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物よりなる難燃剤 10～50重量部からなる組成物において、(B) 成分のポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が 30 μ m 以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリオキシメチレン樹脂 90～50 重量部及び (B) ポリリン酸アンモニウム単独またはポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物よりなる難燃剤 10～50 重量部からなる組成物において、(B) 成分のポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が 30 μ m 以下であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】 (B) の難燃剤成分に用いられるポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物の割合が、ポリリン酸アンモニウム 100～60 重量部、メラミン化合物 0～40 重量部の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) 成分のポリリン酸アンモニウムが、樹脂被覆されたものであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) 成分のメラミン化合物がメラミン、ベンズグアナミン、メラム、メレム、メロン、1, 2-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) エタン、1, 3-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) プロパン、1, 4-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ブタン、1, 5-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ペンタン、1, 6-ビス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ヘキサン、1, 3, 6-トリス- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル) ヘキサン、あるいはこれらのメラミン化合物とメチロール、アルキル、アリル、シアヌル酸、イソシアヌル酸等の誘導体の単独又は 2 種以上の混合物よりなることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 又は 4 記載の樹脂組成物に、(C) 耐衝撃性改良材を (A) 成分 100 重量部に対して、1～40 重量部配合してなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 6】 (C) 耐衝撃性改良材が可塑性ポリウレタン、ゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有するコアシェルポリマー、微粒子状シリコンゴム、オレフィン系エラストマーの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 5 記載の樹脂組成物。

【請求項 7】 ポリオキシメチレン樹脂が両末端をエーテル結合、エステル結合などで封鎖されたポリオキシメチレンホモポリマーあるいはオキシアルキレン単位を含有するポリオキシメチレンコポリマーおよび片末端が異種成分で封鎖されたポリオキシメチレンブロックコポリマーであることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難燃性に優れたポリオキシメチレン樹脂組成物に関するものである。さ

らに詳しくは、難燃化による耐衝撃性や撓動性の低下防止した実用に耐え得る樹脂組成物である。

【0002】

【従来の技術】 ポリオキシメチレン樹脂はバランスのとれた機械的性質と優れた成形性をもつエンジニアリング樹脂として、自動車部品、電子電気機器部品、工業雑貨、玩具、部品等として、広範な分野に用いられている。しかし、ポリオキシメチレン樹脂は可燃性であるため、用途によってはその使用が制限されてきた。従って、その固有の優れた物性を保持してこれに難燃性を付与する事は工業的に大きな意義がある。従来、ポリオキシメチレン樹脂に難燃性を付与する方法としては種々の提案がなされている。しかし、以下に従来から知られている樹脂の難燃化機構とポリオキシメチレン樹脂への対応を述べるが、要約するとポリオキシメチレン樹脂は樹脂自身の特性から難燃化は非常に難しいのが現状であった。

【0003】 ①不燃性ガスによる酸素の遮断；ポリオキシメチレン樹脂は酸素の含有量が多く、外部よりの供給酸素が少なくとも燃焼する。ちなみにポリエチレンとの比較では必要酸素量は約 30% で良い。従って、不燃ガスによる酸素の遮断を難燃機構とするハロゲン系難燃剤は効果がない。また、熱分解で生じるハロゲンが樹脂の分解を促進するため、成形加工が難しい。

【0004】 ②金属水酸化物の脱水時の吸熱反応；ポリオキシメチレン樹脂は酸やアルカリに弱く、通常金属水酸化物が使用される量を添加すると樹脂の分解が生じ、成形加工が難しい。

③高温で溶融する物質で表面を被覆；比較的低温 (300℃) で分解し可燃性のホルムアルデヒドガスを発生するため、より高温にならないと溶融しないホウ酸化合物等は効果がない。

【0005】 ④酸、アルカリによるポリマーの炭化；主鎖が C-O 結合よりなるため、他の C-C 結合からなるポリマーが酸素の供給を制限して脱水剤を作用させれば容易に炭化するのに対して、リン酸の様な脱水炭化剤を用いても表面の炭化は少なく効果は小さい。

ポリオキシメチレン樹脂の難燃化技術としては、特公昭 43-22671 号公報にリン酸アンモニウム、特開昭 48-55940 号公報に硫酸アンモニウム、塩化アンモニウムを難燃剤として用いた例が示されているが、難燃剤の吸湿性に問題があり、難燃性も不十分である。特公昭 53-31899 号公報にはリン酸グアニジン、メラミンとポリメタリン酸アンモニウムの組み合わせ、赤リンとトリアジン化合物等の配合物を難燃剤として用いる例が示されているが、リン酸グアニジンは吸水性に問題があり、赤リンはフォスフィン発生の問題があり好ましくない。特公昭 53-31899 号公報には、メラミンとポリメタリン酸アンモニウムを配合することの記載はあるが、ポリメタリン酸アンモニウムの粒子径に関す

る記載は全くなく、また、同公報にはポリメタリン酸単独では実用的ではない旨の記載がある事からもポリメタリン酸アンモニウムの粒子径を微細にコントロールする技術思想ないと推測できる。特公昭55-35421号公報や特開昭52-103154号公報等にメラミン、グアナミン類とそれらの誘導体を難燃剤として用いる例が示されているが、添加量が非常に多く必要で耐衝撃性が著しく損なわれる問題がある。特公昭48-8734号公報にハロゲン系難燃剤、特開平4-318052号公報には塩化ビニール樹脂を用いた例が示されているが加工時に樹脂の分解が生じ好ましくない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ポリオキシメチレン樹脂固有の優れた物性を保持して、これに難燃性を付与する事によって、従来その使用が制限されていた分野へ材料を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定粒子径のポリリン酸アンモニウムや該ポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物の組み合わせ、さらにはポリリン酸アンモニウムの表面を樹脂で被覆されたものを用いる事でポリオキシメチレン樹脂の難燃化が実用レベルで可能となった。さらに耐衝撃性改良剤を用いる事で耐衝撃性の大幅に改良された組成物を見い出した。以上の知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、(A)ポリオキシメチレン樹脂90～50重量部及び(B)ポリリン酸アンモニウム単独またはポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物よりなる難燃剤10～50重量部からなる組成物において、(B)成分のポリリン酸アンモニウムの体積平均粒子径が30 μ m以下であることを特徴とする樹脂組成物である。

【0009】更に、(C)耐衝撃性改良材として、可塑性ポリウレタン、ゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有するコアシェルポリマー、微粒子状シリコンゴム、オレフィン系エラストマーの少なくとも1種を(A)成分100重量部に対して、1～40重量部配合することが好ましい。本発明において(A)成分として用いられるポリオキシメチレン樹脂は、ホルムアルデヒドの単量体またはその3量体(トリオキサン)や4量体(テトラオキサン)などの環状オリゴマーを重合し重合体の両末端をエーテル、エステル結合などで封鎖されたホモポリマーをはじめ、前記、トリオキサンやテトラオキサンとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマールなどの環状エーテルとを共重合させて得られた、炭素数2～8のオキシアルキレン単位0.1～20重量%含有するオキシメチレンコポリマーやさらに分岐状分子鎖を有するもの、オキシメチレン

単位からなるセグメント50重量%以上と異種成分セグメント50重量%以下とを含有するオキシメチレンブロックコポリマーである。

【0010】本発明の(B)成分に用いられるポリリン酸アンモニウムは、一般に販売されているもので構わない。最近、ポリオレフィン樹脂の難燃剤として使われる様になり、これに伴って粒子径の微細化や耐水性のアップの目的で樹脂被覆されたものも開発されている。本発明におけるポリリン酸アンモニウムの粒子径は体積平均粒子径で30 μ m以下の物が用いられ、30 μ mを超えると難燃性や耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0011】本発明の(B)成分に用いられるポリリン酸アンモニウムの具体例としては、住友化学(株)スミセーフ(商標)P、ヘキスト(株)ホスタフレーム(商標)AP422等を篩い分けして用いることができる。また、樹脂被覆したポリリン酸アンモニウムとしては、チッソ(株)テラージュ(商標)C60、同C70等を篩い分けして用いることができる。

【0012】本発明において(B)成分に併用されるメラミン化合物はメラミン、ベンゾグアナミン、メラム、メレム、メロン、1,2-ビス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)エタン、1,3-ビス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)プロパン、1,4-ビス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ブタン、1-メチル-1,3-ビス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)プロパン、1,5-ビス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ペンタン、1,6-ビス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ヘキサン、1,3,6-トリス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ヘキサン、1,4-ビス(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ベンゼンあるいは、これらのメラミン化合物とメチロール、アルキル、シアヌル酸、イソシアヌル酸との誘導体の単独または2種以上の混合物である。メラミン化合物の粒子径は30 μ m以下が好ましく、更には20 μ m以下がより好ましい。

【0013】(B)成分における、ポリリン酸アンモニウムとメラミン化合物の割合はポリリン酸アンモニウム100～60重量部、メラミン化合物0～40重量部の範囲である。メラミン化合物の割合が40重量部を超えると難燃性が不十分であるため好ましくない。また、

(A)ポリオキシメチレン樹脂と(B)難燃剤の配合割合は(A)ポリオキシメチレン樹脂90～50重量部、

(B)難燃剤10～50重量部の範囲である。(B)成分が10重量部より少ないと難燃性が不十分で、50重量部を超えると耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0014】本発明の(C)成分に用いられる耐衝撃性改良剤は熱可塑性ポリウレタン、ゴム状ポリマーのコアとガラス状ポリマーのシェルを有するコアシェルポリマー、微粒子シリコンゴム、オレフィン系エラストマーの

少なくとも1種である。その配合割合は(A)成分100重量部に対して、1~40重量部の範囲である。1重量部より少ない場合は耐衝撃性の改良効果が小さく、40重量部を超えると外観が悪くなるため好ましくない。

【0015】本発明の組成物には所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従来プラスチック添加剤として慣用されているもの、たとえば、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、紫外線吸収剤、タルクなどの無機フィラー、顔料、カーボンブラック、離型剤、潤滑剤を添加してもよいし、また、通常ポリオキシメチレン樹脂に用いられている添加成分(例えば、ポリアミド、ポリβ-アラニン共重合体、ポリアクリルアミド、メラミン、メラミンホルムアルデヒド縮合体、ステアリン酸カルシウム等)や撹動性改良剤(例えば、シリコンオイル、シリコン樹脂(微粒子パウダー含む)、テフロン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド等)を添加しても良い。

【0016】本願の組成物は通常使われている熔融混練機を用いて使用するポリオキシメチレン樹脂の融点以上の温度で熔融混練しベレタイズすることができる。熔融混練機としては、ボラストミル、ニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機が挙げられ、単軸押出機、二軸押出機が好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】実施例および比較例で使用する成分および評価方法を以下に示す。

[使用成分の内容]

A. ポリオキシメチレン樹脂

A-1;旭化成工業(株)製、テナックC(商標)4510(MI:10g/10分)

A-2;旭化成工業(株)製、テナック(商標)4010(MI:10g/10分)

B. 難燃剤;難燃剤の篩い分けは目開き45μm、38μm、32μm、25μm、20μmの篩を用いて実施し、各々の体積平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定を行った。

【0018】B-1-1;住友化学(株)スミセーフ(商標)Pを篩い分けして得た、体積平均粒子径6μmのポリリン酸アンモニウム

B-1-2;住友化学(株)スミセーフ(商標)Pを篩い分けして得た、体積平均粒子径12μmのポリリン酸アンモニウム

B-1-3;住友化学(株)スミセーフ(商標)Pを篩い分けして得た、体積平均粒子径35μmのポリリン酸アンモニウム

B-1-4;住友化学(株)スミセーフ(商標)Pを篩い分けして得た、体積平均粒子径55μmのポリリン酸アンモニウム

B-1-4;住友化学(株)スミセーフ(商標)P、体積平均粒子径20μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-1;ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422を篩い分けして得た、体積平均粒子径6μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-2;ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422を篩い分けして得た、体積平均粒子径16μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-3;ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422を篩い分けして得た、体積平均粒子径35μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-4;ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422を篩い分けして得た、体積平均粒子径51μmのポリリン酸アンモニウム

B-2-5;ヘキスト(株)ホスタフレイム(商標)AP422、体積平均粒子径16μmのポリリン酸アンモニウム

B-3-1;チッソ(株)テラージュ(商標)C60、体積平均粒子径6μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-2;チッソ(株)テラージュ(商標)C70を篩い分けして得た、体積平均粒子径15μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-3;チッソ(株)テラージュ(商標)C70を篩い分けして得た、体積平均粒子径20μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-4;チッソ(株)テラージュ(商標)C70を篩い分けして得た、体積平均粒子径35μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-5;チッソ(株)テラージュ(商標)C70、体積平均粒子径20μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-3-6;チッソ(株)テラージュ(商標)C80、体積平均粒子径20μmの樹脂被覆型ポリリン酸アンモニウム

B-4;メラミン(体積平均粒子径5μm);日産化学工業(株)製

B-5;メレム(体積平均粒子径7μm);日産化学工業(株)製

B-6;1,2-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)エタン(体積平均粒子径5μm)

B-7;1,2-ビス-(3,5-ジアミノ-2,4,6-トリアジニル)ブタン(1モル)とイソシアヌル酸

(2モル)とを80℃の水に攪拌しながら混合して10時間反応させ、生成した沈殿物を濾別し、乾燥後粉碎して得られた体積平均径10μmの白色粉末

C. 耐衝撃性改良材

C-1;武田バーディシエウレタン工業(株)製、エラストランET680L-10(イソシアネート化合物としてイソホロンジイソシアネート3量体を上記ウレタン

に対して、5 W t %併用)

C-2 ; 東洋紡 (株) 製、ミラクトラン P 2 2 M

C-3 ; 武田薬品工業 (株) 製、スタファロイド P O - 1 4 3

C-4 ; 信越化学工業 (株) 製、シリコーンゴムパウダー KMP 5 9 7

〔評価方法〕

(1) アイゾット衝撃強さ ; A S T M D 2 5 6 に基づき、温度 2 3 ° C、ノッチ有りにて測定。

(2) 引張強度、伸度 ; A S T M D 6 3 8 に基づいて 10 測定。

(3) 曲げ強度、曲げ弾性率 ; A S T M D 7 9 0 に基づいて測定。

(4) 難燃性 ; U L 規格 9 4 に準じて、1 2 8 × 1 2 . 8 × 3 . 5 m m の試験片を用いて測定を行った。評価は試験片 5 本の第 1 接炎および第 2 接炎後の燃焼秒数の平均値と最大燃焼秒数および滴下の有無で行った。

【0019】

【実施例 1】ポリオキシメチレン樹脂 (A-1) 7 0 重量部、難燃剤 (B-1-1) 3 0 重量部を 1 9 0 ° C にて 20 温度調整されたラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用いて、窒素雰囲気下にて 3 分間熔融混練した後取出し、冷却粉碎した。この粉碎品を 8 0 ° C で 5 時間乾燥後、2 0 0 ° C に温度調整された圧縮成形機で成形し、3 . 5 m m 厚の平板を得た。この平板から 1 2 8 × 1 2 . 8 × 3 . 5 (m m) の試験片を切削し評価を行った。結果を表 1 に示す。なお、試験に用いた平板中の難燃剤 (B-1-1) の分散状態を透過型電子顕微鏡で測定した結果、凝集は認められず分散粒子径は 6 μ m であった。以下に示す実施例、比較例においても同様の測定 30 を行ったが、測定誤差の範囲で添加した難燃剤と同粒子径であった。

【0020】

【実施例 2 ~ 7】実施例 1 の難燃剤を表 1 に示すものに変更する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0021】

【比較例 1 ~ 5】実施例 1 の難燃剤を表 1 に示すものに変更する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0022】

【実施例 8、9】実施例 1 のポリオキシメチレン樹脂と難燃剤の量を表 1 に示す量に変更する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0023】

【比較例 6】実施例 1 の難燃剤を表 1 に示すものに変更する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0024】

【比較例 7】実施例 1 のポリオキシメチレン樹脂 (A- 50

1) 1 0 0 重量部のみを用いて、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0025】

【実施例 1 0】実施例 1 の難燃剤の量を 2 0 重量部とし、さらに (B-4) を 1 0 重量部を添加する以外は実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0026】

【実施例 1 1】実施例 1 0 の難燃剤の量を表 2 に示す量に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0027】

【比較例 8、9】実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0028】

【実施例 1 2 ~ 1 4】実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0029】

【比較例 1 0】実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0030】

【実施例 1 5 ~ 2 0】実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す難燃剤に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0031】

【実施例 2 1、2 2】実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す量に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0032】

【比較例 1 1】実施例 1 0 の難燃剤を表 2 に示す量に変更する以外は実施例 1 0 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

【0033】

【実施例 2 3】ポリオキシメチレン樹脂 (A-1) 6 5 重量部、難燃剤 (B-1-1) 2 0 重量部と (B-4) 1 0 重量部および耐衝撃性改良剤 (C-1) 5 重量部を 1 9 0 ° C に温度調節されたラボプラストミル (東洋精機 (株) 製) を用いて、窒素雰囲気下にて 3 分間熔融混練した後取出し、冷却粉碎した。この粉碎品を実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0034】

【実施例 2 4 ~ 3 1】実施例 2 3 のポリオキシメチレン樹脂と難燃剤および表 3 に示す耐衝撃性改良剤に変更する以外は実施例 2 3 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0035】

【実施例 3 2】実施例 5 のポリオキシメチレン樹脂を (A-2) に変更する以外は実施例 5 と同様に評価を行

った。結果を表3に示す。

【0036】

【実施例33】実施例12のポリオキシメチレン樹脂を(A-2)に変更する以外は実施例12と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0037】

【比較例12】実施例32のポリオキシメチレン樹脂を(A-2)を100重量部のみ用いて、実施例32と同様に評価を行った。結果を表3に示す。

【0038】

【実施例34】ポリオキシメチレン樹脂(A-1)70重量部、難燃剤(B-1-5)23重量部、(B-4)7重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合した後、190℃にて温度調整されたPCM-30二軸押出機(池貝鉄工(株)製)を用いて、混練押出を行いペレットを*

*得た。得られたペレットを80℃で5時間乾燥後、200℃に温度調整されたIS-80AM射出成形機(東芝機械(株)製)を用いて物性測定用の試験片を得た。この試験片を用いて各種の評価を行った。結果を表4に示す。

【0039】

【実施例35~45】実施例34と同様に表4に記載のものを用いて実施した。結果を表4に示す。

【0040】

10 【比較例13】実施例34のポリオキシメチレン樹脂(A-1)を100重量部のみ用いて実施例-34同様に評価を行った。結果を表4に示す。

【0041】

【表1】

	実施例 -1	実施例 -2	比較例 -1	比較例 -2	実施例 -3	実施例 -4	比較例 -3	比較例 -4	実施例 -5	実施例 -6	実施例 -7	比較例 -5	実施例 -8	実施例 -9	比較例 -6	比較例 -7
組	4' 4'-ヒキチメチレン樹脂(A-1)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
成	4' 4'-ヒキチメチレン樹脂(B-1-1)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	(B-1-2)															
	(B-1-3)															
	(B-1-4)															
	(B-2-1)															
	(B-2-2)															
	(B-2-3)															
	(B-2-4)															
	(B-3-1)															
	(B-3-2)															
	(B-3-3)															
	(B-3-4)															
結	難燃性															
	炭化秒数 平均値	11.4	13.4	≥30	≥30	11.2	14.3	≥30	≥30	3.9	4.4	10.6	≥30	24.0	6.6	5.2
	(sec) 最大値	25.7	28.4	≥40	≥40	22.3	25.6	≥40	≥40	8.6	9.0	21.4	≥40	28.2	11.4	9.1
	滴下 有・無	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
果	耐衝撃性															
	Izod (kg cm/cm)	3.2	2.5	1.8	1.5	3.2	2.4	1.6	1.5	3.6	3.3	2.5	1.7	4.0	2.2	0.8

【0042】

※ ※【表2】

	実施例 -10	実施例 -11	比較例 -8	比較例 -9	実施例 -12	実施例 -13	実施例 -14	比較例 -10	実施例 -15	実施例 -16	実施例 -17	実施例 -18	実施例 -19	実施例 -20	実施例 -21	実施例 -22	比較例 -11
組	4' 4'-ヒキチメチレン樹脂(A-1)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
成	4' 4'-ヒキチメチレン樹脂(B-1-1)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	(B-1-2)																
	(B-1-3)																
	(B-1-4)																
	(B-3-1)																
	(B-3-2)																
	(B-3-3)																
	(B-3-4)																
	芳香族化合物(B-4)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	(B-5)																
	(B-6)																
	(B-7)																
結	難燃性																
	炭化秒数 平均値	8.4	10.4	24.8	≥30	2.7	3.1	5.3	20.5	6.1	3.2	5.9	2.6	6.2	3.7	3.5	10.2
	(sec) 最大値	18.7	20.2	32.0	≥40	5.5	7.2	9.9	≥40	14.3	6.6	11.1	5.9	16.1	7.3	17.2	22.9
	滴下 有・無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
果	耐衝撃性																
	Izod (kg cm/cm)	3.4	3.1	1.8	1.5	3.5	3.2	2.6	1.5	3.5	3.3	3.4	2.3	3.4	3.2	3.2	1.5

【0043】

【表3】

	実施例 -23	実施例 -24	実施例 -25	実施例 -26	実施例 -27	実施例 -28	実施例 -29	実施例 -30	実施例 -31	実施例 -32	実施例 -33	比較例 -12
組成	※ポリシロキシ樹脂(A-1) (A-2)	65	60	65	60	65	60	65	60	55		
	※リン酸アモニウム(B-1-1) (B-3-1)	20	20	20	20					70 30	60	100
	アミン化合物(B-4)	10	10	10	10	20	20	20	20		20	
	耐衝撃改良剤(C-1)	5	10								10	
	(C-2)			5	10							
結果	(C-3)				5	10						
	(C-4)						5	10	15			
	難燃性 燃焼秒数 平均値 (sec) 最大値	10.4 19.7	14.1 22.5	11.3 21.7	16.7 28.4	9.8 17.0	15.1 25.2	3.5 なし	3.9 なし	4.5 9.0	4.8 9.5	3.9 8.0
	滴下 有・無	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
	耐衝撃性 I zod (Kg. cm/cm)	3.8	4.2	3.9	4.4	4.1	4.9	4.1	4.9	5.6	3.5	3.4

【0044】

* * 【表4】

	実施例 -34	実施例 -35	実施例 -36	実施例 -37	実施例 -38	実施例 -39	実施例 -40	実施例 -41	実施例 -42	実施例 -43	実施例 -44	実施例 -45	比較例 -13
組成	※ポリシロキシ樹脂(A-1)	70	70	65	70	65	70	70	65	70	70	65	100
	※リン酸アモニウム(B-1-5) (B-2-5) (B-3-5) (B-3-6)	23	23	23	23	23		23	23	23			
	アミン化合物(B-4)	7		7	7		7	7		23	23	23	
	(B-5)		7		7			7	7	7		7	
	耐衝撃改良剤(C-2)			5		5			5			5	
結果	耐衝撃性 I zod (Kg. cm/cm)	3.5	3.4	4.3	3.6	3.6	4.1	3.6	3.5	4.2	3.6	3.6	5.5
	引張強度 (Kg/cm ²)	360	350	360	370	360	350	380	340	340	300	310	500
	引張伸度 (%)	5	7	11	8	9	14	9	10	12	10	10	30
	曲げ強度 (Kg/cm ²)	760	740	720	750	740	730	680	690	670	650	640	780
	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	28600	28000	26500	32000	33000	31000	26000	27000	26000	25000	25500	26000
難燃性	燃焼秒数 平均値 (sec) 最大値	12.0 26.3	11.3 24.6	13.2 27.6	4.2 14.0	4.3 14.7	8.5 20.4	5.0 11.0	4.8 11.3	5.1 13.4	6.2 14.9	5.1 13.0	7.1 12.1
	滴下 有・無	無し	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	あり

【0045】

30※を加える事で耐衝撃性のレベルアップが可能である。以上の様に、本発明の組成物は難燃性を要求される用途への新たな展開が期待される。

【発明の効果】本発明は、難燃性と耐衝撃性に優れた難燃材料の開発が可能となった。さらに、耐衝撃性改良剤※

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 75:04)

(C 0 8 L 59/00

51:04)

(C 0 8 L 59/00

83:04)

(C 0 8 L 59/00

23:00)